

(13)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-256303

(43)Date of publication of application : 19.09.2000

(51)Int.Cl.

C07C275/16
 C07C275/18
 C07C275/20
 C07C275/22
 C07C275/26
 C09K 3/00
 // A61K 7/00
 A61K 47/16

(21)Application number : 11-064328

(71)Applicant : AJINOMOTO CO INC

(22)Date of filing : 11.03.1999

(72)Inventor : HANABUSA KENJI
 NAKAYAMA HIROKO
 KIMURA MUTSUMI
 SHIRAI HIROYOSHI

(54) GELLING AGENT FOR SOLIDIFYING AGENT FOR LIQUID ORGANIC MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new compound capable of gelling or solidifying a wide variety of liquid organic media with a small amount thereof added and providing a gelled material excellent in long-term stability at about normal temperature and further producible by a simple method.

SOLUTION: This compound is represented by the formula (R1 is a 7-21C alkyl or a 7-21C alkenyl; R2 is a 1-22C alkyl or a 1-22C alkenyl; R3 is an 8-22C alkyl or an 8-22C alkenyl; (n) is 2-4), e.g. N α -

octadecylcarbamoyl-N ω - lauroyllysine methyl ester. The above compound is obtained by using an N ω - acylamino acid such as N ϵ -acyllysine as a starting raw material, carrying out an esterification of the carboxyl group with an alcohol and an alkylcarbamoylation or an alkenylcarbamoylation by a reaction of an α -amino group with an alkyl isocyanate or an alkenyl isocyanate.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-256303
(P2000-256303A)

(43) 公開日 平成12年9月19日 (2000.9.19)

(51) Int.Cl.	識別記号	FI	キーワード (参考)
C07C 275/16		C07C 275/16	4C076
275/18		275/18	4C083
275/20		275/20	4H006
275/22		275/22	
275/26		275/26	

審査請求 未請求 請求項の数 2 OL (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-64328	(71) 出願人	000000066 味の素株式会社 東京都中央区京橋1丁目15番1号
(22) 出願日	平成11年3月11日 (1999.3.11)	(72) 発明者	英 謙二 長野県上田市常田三丁目15番1号 信州大 学 繊維学部内
		(72) 発明者	中山 裕子 長野県上田市常田三丁目15番1号 信州大 学 繊維学部内
		(72) 発明者	木村 睦 長野県上田市常田三丁目15番1号 信州大 学 繊維学部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液状有機媒体のゲル化又は固化剤

(57) 【要約】

【課題】 広範な種類の液状有機媒体を少量の添加量でゲル化又は固化させることができ、ゲル化物が常温付近での長期安定性に優れ、更に簡便な方法で合成できるゲル化又は固化剤を提供する。

* 【解決手段】 下記一般式 (1) で示される $N\alpha$ -アルキル若しくはアルケニルカルバモイル- $N\omega$ -アシルアミノ酸エステル化合物。

【化1】



(式中、 R^1 は炭素原子数が7～21の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を、 R^2 は炭素原子数が1～22の直鎖若しくは分岐及び／又は環状を有するアルキル基若しくはアルケニル基を、 R^3 は炭素原子数が

8～22の直鎖若しくは分岐及び／又は環状を有するアルキル基若しくはアルケニル基を、 n は2～4の整数を示す。)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) で示される $N\alpha$ -アルキル若しくはアルケニルカルバモイル- $N\omega$ -アシルアミ*

$$R^1C(=O)NH(CH_2)_nCH_2COOR^2$$

*ノ酸エステル化合物。

【化 1】



(1)

(式中、 R^1 は炭素原子数が 7 ~ 21 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を、 R^2 は炭素原子数が 1 ~ 22 の直鎖若しくは分岐及び/又は環状を有するアルキル基若しくはアルケニル基を、 R^3 は炭素原子数が 8 ~ 22 の直鎖若しくは分岐及び/又は環状を有するアルキル基若しくはアルケニル基を、 n は 2 ~ 4 の整数を示す。)

【請求項 2】 請求項 1 記載の $N\alpha$ -アルキル若しくはアルケニルカルバモイル- $N\omega$ -アシルアミノ酸エステル化合物の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする液状有機媒体のゲル化又は固化剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、常温で液状を呈する有機媒体をゲル化又は固化するのに有用な $N\alpha$ -アルキル若しくはアルケニルカルバモイル- $N\omega$ -アシルアミノ酸エステル化合物及びこれらの少なくとも 1 種を含有することを特徴とするゲル化又は固化剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 常温で液状を呈する各種化粧品、医薬品、農薬、接着剤、樹脂、塗料等の流動性をコントロールすることにより、多様化した使用目的に合致した形態に加工する方法は、産業上非常に重要な技術である。例えば、流出油事故による災害や海洋汚染は深刻な社会問題となっているが、油を固化化することができれば油の拡散のみならず容易かつ効率よく回収することが可能となり、流出油のゲル化処理は極めて有効な流出油防除手段となりうる。また、一般家庭から出る食用の廃油は水質汚染の原因となるが、廃油を簡便な方法でゲル化処理し固形物として廃棄することができれば環境への悪影響を低減できる。

【0003】 このような液状物質の流動性や粘度を制御する機能を有する物質としては、長鎖脂肪酸のアルカリ金属塩 (特開昭 55-75493)、金属石けん (特公昭 59-52196)、12-ヒドロキシステアリン酸 (特公昭 60-44968)、多価アルコールとベンズアルデヒドの縮合物 (特開昭 59-77859)、 N -アシルアミノ酸アミド (特公昭 54-33798) 等が知られていた。

【0004】 この中で、長鎖脂肪酸のアルカリ金属塩や金属石けんは液状有機媒体をゲル化又は固化化させるのに多量の添加量を必要とし pH 等の使用条件にも制約が

ある。また、12-ヒドロキシステアリン酸はゲル化できる有機媒体の種類が少なく、ゲル化能も低いため得られたゲルは強度が弱く脆くて崩れやすく、常温付近でのゲル安定性に欠ける。一方、ジベンジリデンソルビトールに代表される多価アルコールとベンズアルデヒドの縮合物は、多くの有機媒体をゲル化させることが出来るが、溶解温度が高いため低沸点物質や熱に弱い物質と併用する場合に制限がある。また、縮合物中のアセタール部位が不安定で分解するという欠点を有する。 N -ラウロイル-L-グルタミン酸- α 、 γ -ジ- n -ブチルアミドに代表されるような N -アシルアミノ酸アミドは少量の添加量で多くの有機媒体をゲル化又は固化させることができ得られたゲルの強度も強いが、メタノールのような低級アルコールに対してはゲル化能が乏しく、必ずしも満足したゲル化性能を有していなかった。

【0005】 上記のような欠点を改良するために、近年液状有機媒体のゲル化又は固化剤の開発が活発に行われている。その一例として、シクロヘキサントリカルボキサミド (特開平 10-273477)、ビス (アシルアミノ) シクロヘキサン誘導体 (特開平 10-237034)、オリゴペプチドアルキルアミド誘導体 (特開平 10-245396、特開平 10-226614)、ジアミノシクロヘキサンとアルキルイソシアネートを反応させて得られるジアルキルウレア誘導体 (特開平 8-231942)、環状ジペプチド (特開平 7-247474、特開平 7-247473) 等が挙げられる。これらは、少量の添加量で多種多様の液状有機媒体をゲル化又は固化でき、得られるゲルの強度も強く常温付近での安定性にも優れる。しかし一方では、ゲル化能が化合物の立体配置によって大きく左右され、特定の立体配置を有する原料の合成、分離が難しく原料の入手が困難であったり、製造面で反応のステップが多く工程が複雑である等、生産性に問題がある。

【0006】

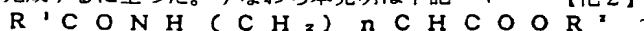
【発明が解決しようとする課題】 本発明は広範な種類の液状有機媒体を少量の添加量でゲル化又は固化させることが可能であり、ゲル化物が常温付近での長期安定性に優れ、更に簡便な方法で製造できるゲル化又は固化剤を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上述の問題点を解決するために鋭意検討を重ねた結果、下記一般

3

式(1)で示される $N\alpha$ -アルキル若しくはアルケニルカルバモイル- $N\omega$ -アシルアミノ酸エステル化合物が、多種多様の液状有機媒体に対して優れたゲル化能力を有し、かつ簡便な方法で合成可能であることを見だし本発明を完成するに至った。すなわち本発明は下記*



1



(式中、 R^1 は炭素原子数が7~21の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を、 R^2 は炭素原子数が1~22の直鎖若しくは分岐及び/又は環状を有するアルキル基若しくはアルケニル基を、 R^3 は炭素原子数が8~22の直鎖若しくは分岐及び/又は環状を有するアルキル基若しくはアルケニル基を、 n は2~4の整数を示す。)

【0009】本発明のエステル化合物は、 $N\omega$ -アシルアミノ酸を出発原料とし、カルボキシ基のアルコールによるエステル化と、 α -アミノ基とアルキルイソシアネート若しくはアルケニルイソシアネートとの反応によるアルキルカルバモイル化若しくはアルケニルカルバモイル化によって得られる。

【0010】 $N\omega$ -アシルアミノ酸としては、 $N\epsilon$ -アシルリジン、 $N\delta$ -アシルオルニチン、 $N\gamma$ -アシル- α 、 γ -ジアミノ酪酸が挙げられ、この中で、 $N\epsilon$ -アシルリジンがもっとも好ましい。

【0011】 $N\omega$ -アシルアミノ酸のアシル基としては、炭素数8~22の直鎖若しくは分岐鎖の飽和若しくは不飽和の脂肪酸より誘導されるアシル基が好ましく、例えば、オクタン酸、デカン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等の長鎖アシル基が挙げられる。アシル基の炭素数が8より小さい場合は、ゲル化能が乏しく、22より大きい場合は液状有機媒体への溶解性が劣り、溶解させるために高温での処理が必要となり適当でない。

【0012】 $N\omega$ -アシルアミノ酸は、例えば塩基性アミノ酸と長鎖脂肪酸とを加熱脱水することにより容易に合成できる。工業的に入手可能な $N\omega$ -アシルアミノ酸としては味の素(株)製のアミホープLL($N\epsilon$ -ラウロイル- L -リジン)等が挙げられる。

【0013】 $N\omega$ -アシルアミノ酸は、光学活性体又はラセミ体のいずれであっても差し支えない。また、これらは単独で使用してもよく、2種以上混合して使用してもよい。

【0014】 $N\omega$ -アシルアミノ酸のエステル化に使用されるアルコールとしては、炭素数1~22の直鎖若しくは分岐の飽和若しくは不飽和及び/又は環状を有するアルコールで、例えばメタノール、エタノール、 n -ブタノール、イソブタノール、 n -ペンタノール、2-

4

*般式(1)で示される $N\alpha$ -アルキル若しくはアルケニルカルバモイル- $N\omega$ -アシルアミノ酸エステル化合物を有効成分とするゲル化剤を提供する。

【0008】

【化2】

(1)

ブタノール、 n -ペンタノール、 n -ヘキサノール、シクロヘキサノール、 n -ヘプタノール、 n -オクタノール、2-エチルヘキサノール、 n -ノナノール、 n -デカノール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、2-オクチルドデカノール等が挙げられる。エステル化されていない場合は、化合物が結晶化してしまいゲル化能を有せず、また、炭素数が22を越える場合は、液状有機媒体への溶解性が劣り、溶解させるために高温での処理が必要となり、適当でない。

【0015】 $N\omega$ -アシルアミノ酸の α -アミノ基のアルキルカルバモイル化に使用されるアルキルイソシアネートとしては、炭素数が8~18の直鎖若しくは分岐及び/又は環状を有するものが使用でき、例えばオクチルイソシアネート、ノニルイソシアネート、デシルイソシアネート、ウンデシルイソシアネート、ドデシルイソシアネート、トリデシルイソシアネート、テトラデシルイソシアネート、ペンタデシルイソシアネート、ヘキサデシルイソシアネート、ヘプタデシルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、2-エチルヘキシルイソシアネート、2-ヘキシルデシルイソシアネート等が挙げられる。アルキルイソシアネートの炭素数が8より小さい場合は、ゲル化できる有機溶媒に限られ、炭素数が18より大きい場合は、液状有機媒体への溶解性が劣り、溶解させるために高温での処理が必要となり適当でない。工業的に入手可能なアルキルイソシアネートとしては保土ヶ谷化学工業(株)製のミリオネートO(オクタデシルイソシアネート)等が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、又は2種以上を混合して使用してもよい。

【0016】本発明のエステル化合物は、前述の $N\omega$ -アシルアミノ酸とアルコールとアルキルイソシアネート若しくはアルケニルイソシアネートを原料とし、一般に公知慣用の手法により合成することができる。例えば、先ず $N\omega$ -アシルアミノ酸のカルボン酸部のエステル化を触媒の存在下、若しくは無触媒下でアルコールとの加熱(常圧、減圧)脱水縮合反応、エステル交換反応、共沸脱水縮合反応等のエステル化反応に準じて行っ

た後、生成した $N\omega$ -アシルアミノ酸エステル化合物と当量のアルキルイソシアネート若しくはアルケニルイソシアネートを不活性溶媒中で触媒の存在下、若しくは無触媒下で反応させることにより合成することができる。もちろん、これらの方法によらずとも、先に $N\alpha$ -アルキル若しくはアルケニルカルバモイル- $N\omega$ -アシルアミノ酸とし、次いでこれをエステル化する方法であっても何等差支えない。

【0017】このようにして得られた反応生成物には目的とするエステル化合物の他に未反応の原料が残存する場合もあるが、抽出、再結晶、クロマトグラフィー等の公知の方法により精製することができる。なお、ゲル化能に影響がない範囲においては、混合物のまま使用してもよい。

【0018】本発明のエステル化合物は広範な種類の液状有機媒体を少量の添加量でゲル化又は固化させる作用に優れる。ここでいう液状有機媒体としては、例えばガソリン、灯油、軽油、重油等の鉱物油；鯨油、ニシン油等の動物油；大豆油、オリーブ油、ヒマシ油、アマニ油、コーン油、ヒマワリ油、ナタネ油、綿実油等の植物油；石油ベンジン、流動パラフィン、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、セバシン酸ジエチル、セバシン酸ジオクチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル、ポリオキシアルキレングリコール脂肪酸エステル等のエステル類；ジグリム、ポリアルキレングリコールエーテル等のエーテル類；THF、ジオキサン等の環状エーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アニスアルデヒド等のケトン、アルデヒド類；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の低級アルコール類；メチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等のシリコン油類；クロロベンゼン、四塩化炭素等のハロゲン物質類；DMF、DMSO等の高極性有機溶剤等、可燃性、不燃性の有機媒体の種類を問わず極めて広範囲に有効であり、これらの有機媒体が混合されたもの及び主成分である媒体に対しても有効である。

【0019】本発明の化合物を上記の液状有機媒体に添加し、必要に応じて $50\sim 120^{\circ}\text{C}$ 程度に均一状態になるよう加熱攪拌した後、常温にて静置することにより、ゲル化物又は固化物を調製することができる。本発明の化合物の使用量としては、ゲル化又は固化せしめる有機媒体の種類にもよるが、液状有機媒体1000重量部に対し、 $1\sim 400$ 重量部、好ましくは $1\sim 200$ 重量部で、より好ましくは $1\sim 100$ 重量部、更に好ましくは $2\sim 80$ 重量部である。使用量が1重量部より少ないと十分にゲル化せず、400重量部より多いとゲル化する際ゲル化剤の一部が結晶化し析出するため不均一状態と

なり、外観不良や安定したゲル強度が保てず適当でない。また、固化物の固さは本発明の化合物の添加量によって自由に調節することができる。

【0020】従って、本発明におけるエステル化合物は工業的に製造されている入手が容易な原料から簡便な方法で合成でき、また上述のような有機媒体を含有する化粧品、医薬品、農薬、接着剤、樹脂、塗料等に添加することにより流動性をコントロールすることが可能である。

【0021】

【実施例】 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定される物ではない。

【0022】製造例1 $N\alpha$ -オクタデシルカルバモイル- $N\omega$ -ラウロイルリジンメチルエステルの合成

【0023】 $N\epsilon$ -ラウロイル-L-リジン（アミホープLL、味の素（株）製）107g（0.326mol）にメタノール800mlを加え、氷水中で冷却しながら乾燥塩化水素ガスを導入し、攪拌して完全に均一な溶液とした。更に塩化水素ガスを飽和するまで導入した。この反応混合物を湿気が入らないようにして一晩放置した。反応溶液を減圧濃縮し、残分に新たに200mlのメタノールを加えて減圧濃縮した。この操作を2回繰り返し、得られた残分にジエチルエーテル500mlを加え軽く振り混ぜ吸引濾過でエーテルを除去し生成物を濾取した。この塩酸塩を3Lの水に溶かし、450mlのモルホリン水溶液（2.30mol）を加えてよく攪拌し結晶を析出させ濾別後乾燥し、 $N\epsilon$ -ラウロイル-L-リジンメチルエステル78.2g（0.228mol）を得た。次にトルエン750mlを加え、 90°C に加熱し攪拌して透明な均一溶液とした。ここに、オクタデシルイソシアネート（ミリオネートO、保土谷化学（株）製）67.4g（0.228mol）を滴下した後、加熱攪拌を行い反応を完結させた。攪拌を停止し、溶液が冷えてゲル化した反応生成物を砕き、500mlの石油エーテルを加え濾別後減圧乾燥した。2-プロパノールより再結晶し白色粉末状化合物を141g（0.221mol、収率68%）得た。このものの元素分析、IR、NMR等の示性値は構造を支持していた。IR測定結果を以下に示す。

【0024】IR測定結果（KBr）： 3331 、 2920 、 2851 、 1719 、 1642 、 1527 、 1467 、 1210 、 1191 、 1171 cm^{-1}

【0025】製造例2 $N\alpha$ -オクタデシルカルバモイル- $N\epsilon$ -ラウロイル-L-リジンエチルエステルの合成

【0026】製造例1のエステル化反応でメタノールの代わりにエタノールを1.3L用い、製造例1の方法と同様にして操作し、 $N\epsilon$ -ラウロイル-L-リジンエチルエステルを111.6g（0.313mol）得た。

ここに、オクタデシルイソシアネート 92.5 g (0.313 mol) を滴下した後、製造例 1 の方法と同様に操作し、白色粉末状化合物を 189 g (0.290 mol、収率 89%) 得た。このものの元素分析、IR、NMR 等の示性値は構造を支持していた。IR 測定結果を以下に示す。

【0027】IR 測定結果 (KBr) : 3305、2919、2850、1726、1640、1557、1541、1466、1189 cm⁻¹

【0028】比較例 1 N α -n-ブチルカルバモイル-N ϵ -ラウロイル-L-リジンエチルエステルの合成

【0029】製造例 2 のエステル化反応で得られた N ϵ -ラウロイル-L-リジンエチルエステルに、オクタデシルイソシアネートを n-ブチルイソシアネートに変えて同様に操作し、白色粉末状化合物を 122 g (収率 82%) 得た。

【0030】比較例 2 N α -シクロヘキシルカルバモイル-N ϵ -ラウロイル-L-リジンエチルエステルの合成

【0031】製造例 2 のエステル化反応で得られた N ϵ -ラウロイル-L-リジンエチルエステルに、オクタデシルイソシアネートをシクロヘキシルイソシアネートに変えて同様に操作し、白色粉末状化合物を 133.5 g *

* (収率 85%) 得た。

【0032】試験例

製造例 1 および 2 で得られた化合物及び比較対照として比較例 1 および 2 の化合物および 12-ヒドロキシステアリン酸、N-ラウロイル-L-グルタミン酸- α 、 γ -ジ-n-ブチルアミドについて、下記の試験方法により代表的な有機媒体に対するゲル化又は固化能を試験した。それらの結果を表 1 に示す。

【0033】試験方法

本発明の化合物及び比較対照物をふたつき試験管に 50 mg ずつ精秤して加え、各種有機媒体を 2 ml ずつ入れふたをして完全に均一に溶解するまで加熱した。溶解後、25℃の恒温槽に 2 時間静置し様子を肉眼で観察した。ゲル化が不完全な場合は化合物を追加し、完全にゲル化していた場合は有機媒体を追加し、1 ml 当たりの各有機媒体をゲル化させるのに必要な化合物の最低量 (mg) を求めた。ただし加える化合物の最大量は有機媒体 2 ml に対し 200 mg までとし、この状態で液状のもの又は結晶化して析出するものは「ゲル化せず」と評価した。なお、表中の「-」は、未測定であることを示す。

【0034】

【表 1】

液状有機媒体	実施例 1 製造例 1 の 化合物	実施例 2 製造例 2 の 化合物	比較例 1 比較例 1 の 化合物	比較例 2 比較例 2 の 化合物	比較例 3 12-ヒドロキシ ステアリン酸	比較例 4 N-アシルアミノ酸
酢酸エチル	26	25	20	15	80	15
シクロヘキサノン	45	50	35	50	ゲル化せず	25
メタノール	25	70	ゲル化せず	ゲル化せず	ゲル化せず	ゲル化せず
1,4-ジオキサン	27	23	25	25	ゲル化せず	-
テトラヒドロフラン	50	60	65	ゲル化せず	ゲル化せず	30
ベンゼン	39	27	15	15	-	15
トルエン	34	30	25	20	25	2
クロロベンゼン	29	30	15	30	-	-
ニトロベンゼン	15	17	15	10	-	-
DMF	35	40	ゲル化せず	ゲル化せず	ゲル化せず	85
DMSO	18	25	ゲル化せず	ゲル化せず	ゲル化せず	95
四塩化炭素	60	80	30	50	20	30
ピリジン	38	35	ゲル化せず	ゲル化せず	ゲル化せず	90
植物油	13	20	10	10	-	-
シリコンオイル	20	3	10	5	ゲル化せず	10

表 1 より本発明のエステル化合物は、従来のゲル化剤に比べ少量の添加で多種の有機媒体をゲル化させることが可能であることが明らかである。また、得られたゲル化物を 30℃において 1 カ月保存しその状態を観察したところ、初期状態と何等変化なくゲル化物は均一で長期間の保存においても液体部分の発生はなく安定であることが確認された。

【0035】

【発明の効果】 本発明によれば、上記化合物 (1) で示される N α -アルキル若しくはアルケニルカルバモイル-N ω -アシルアミノ酸エステル化合物を用いて広範な種類の液状有機媒体を少量の添加量でゲル化又は固化させることが可能であり、ゲル化物が常温付近での長期安定性に優れ、更に簡便な方法で合成できるゲル化又は固化剤を提供できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム (参考)
C 0 9 K 3/00	1 0 3	C 0 9 K 3/00	1 0 3 M
// A 6 1 K 7/00		A 6 1 K 7/00	C
47/16		47/16	

(72) 発明者 白井 汪芳
長野県上田市常田三丁目15番1号 信州大
学 繊維学部内

F ターム (参考) 4C076 AA09 DD48P FF17 FF35
4C083 AC662 BB60 CC01 DD41
4H006 AA01 AA03 AB99